

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03152881
PUBLICATION DATE : 28-06-91

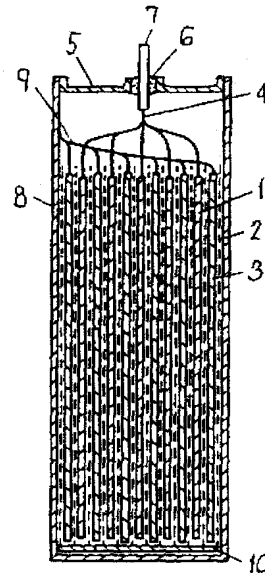
APPLICATION DATE : 08-11-89
APPLICATION NUMBER : 01290184

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : NISHIKAWA YUKIO;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : RECTANGULAR TYPE LITHIUM
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To realize an excellent charge and discharge cycle property by making a strip type cathode area larger than a strip type anode area, and placing the cathode peripheral part outer than the anode peripheral part on the opposite side.

CONSTITUTION: Strip type positive plates 1 and negative plates 3 are placed face to face through separators 2 to form a rectangular type of battery. The negative plate 3 area is made larger than the positive plate 1 area while the negative plate 3 peripheral part is placed outer than the positive plate 1 peripheral part on the opposite side. Further preferably it is desirable that the outmost parts have cathodes, which necessitates more cathode sheets by one in number than anode sheets. This prevents dendrite from being produced to improve a charge and discharge property. The anode active materials are expected to be manganese dioxide, etc., chemically stable and reversibly excellent.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-152881

⑤ Int.Cl.⁵

H 01 M 10/40

識別記号

Z

庁内整理番号

8939-5H

④ 公開 平成3年(1991)6月28日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑤ 発明の名称 角形リチウム二次電池

② 特 願 平1-290184

② 出 願 平1(1989)11月8日

⑦ 発 明 者	守 田	彰 克	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 発 明 者	山 浦	純 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 発 明 者	西 川	幸 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑧ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
⑧ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝			外1名

明 細 書

1、発明の名称

角形リチウム二次電池

2、特許請求の範囲

- (1) 角形の電池ケース内に交互に挿入された、相対する複数枚の正極とリチウム負極と有機電解質とからなる電池において、各々の負極の面積は相対する正極の面積より大であり、負極の周縁部が相対する正極の周縁部よりも外側にあることを特徴とする角形リチウム二次電池。
- (2) 負極の枚数が正極の枚数より1枚多い、特許請求の範囲第1項記載の角形リチウム二次電池。
- (3) 正極の活物質が二酸化マンガ、酸化バナジウム、二硫化チタン、硫化モリブデン、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 の群より選ばれた1つである特許請求の範囲第1項または第2項に記載の角形リチウム二次電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はポータブル電子機器の駆動用電源とし

ての有機電解質リチウム二次電池、特に角形リチウム二次電池の構成に関するものである。

従来の技術

エネルギー密度が大きく、保存性、自己放電特性、耐漏液性にすぐれるなどの特長を持つリチウム一次電池はすでに、フッ化黒鉛／リチウム電池、二酸化マンガ／リチウム電池、塩化チオニル／リチウム電池などが実用化されている。

一方、最近の電子機器の小形化、ポータブル化に伴い、それに使用する電源としての電池にも小形化、軽量化が要求される反面、在来の二次電池では電気容量が十分に確保されないということから、上記のリチウム電池の特長を生かし、かつ充電しさえすれば、何回でもくり返し使用できるというリチウム二次電池への期待が高まってきている。

リチウム二次電池としては、既に正極活物質として二硫化モリブデンを用いた電池が実用化されており、その他二酸化マンガあるいはセレン化ニオブウム等を用いた電池も実用化に向けての研究が

おこなわれている。

リチウム二次電池の実用化にとって最も大きな問題は充電時に負極上に樹脂状リチウム（デンドライト）が生成し、これが負極の不活性化につながる、あるいはセパレータを貫通して正極と接触し短絡するなど電池の充放電に悪影響を与え、サイクル寿命が伸びないということである。

デンドライト生成の原因として、１．有機電解質の種類により生成の度合が異なる、２．充電電流密度が一定値以上になると生成する、３．遊離の電解質が存在すると生成しやすい、４．充電時に負極リチウムへの電流分布が異なると生成しやすいなどが挙げられる。

有機電解質については最適と考えられる溶媒、溶質の組合せである程度満足すべき物が得られている。充電電流密度についてもエネルギー密度は下がるものの、電極面積を大とすることで解決できる。また遊離の電解質についても電池構成の精度を上げる、液量を規制するなどで対応し得る。問題は負極リチウムの充電時の電流分布をいかに

一定にするかである。

厳密な意味での電流分布は負極の表面状態が一定であるか、正極ときちんと相対しているか、セパレータときっちりと密着しているかなどによって左右される。その意味からも円筒形電池では薄形・大面積の正・負極板をきっちりと重ね合せ、緊迫度を上げて巻回できるため実用化もしくは実用化に近いリチウム二次電池はすべて円筒形構造を採用している。

発明が解決しようとする課題

一方、電池を使用する機器製作側の要望として、機器の形状に合せた電池形状の要望がある。即ち機器が薄形化、小形化するにつれ電池も薄形化、小形化が要求される。一般的に機器の形状は角形であり、機器の空間部分を有効に利用するためには、電池の形状も角形が望まれる。

角形形状、即ち直方体の電池ケースを使用する場合、正・負極をきちんと相対するための極板構造としてどのような構造が考えられるかという、１．円筒形電池に使用するような長尺の正極板、

負極板をセパレータを介して巻回し、横面を圧迫しながら電池ケースに挿入する、２．同じくセパレータを介して重ねあわせた極板群を屏風状に折り曲げて電池ケースに挿入する、３．短冊状に切り出した正・負極のいずれか一方あるいは両方をセパレータで包み、それぞれ交互に重ね合せて電池ケースに挿入するなどが考えられる。しかし、１の巻回した極板群をケースに挿入した場合、ケースの縦、横で電極の圧迫度合が異なり、極板の電解質の吸液状態が異なること、また電池ケース内の空隙部分に液が溜ることなどからデンドライトが発生しやすく良好な充放電サイクル特性が期待できない。また２の屏風状の極板を電池ケースに挿入した場合も電極の折れ曲げた部分が均一にならず、液が溜る、あるいは電流密度が他の部分と異なりデンドライトが発生しやすいなどから、同じく良好な充放電サイクル特性が期待できない。従って、角形リチウム二次電池の電極構成としては必然的に短冊状の電極を重ね合せた構造で、電極群の緊迫度を上げた状態の構成をとらざるを得

ないと言える。緊迫度が大きな状態あるいは電極構成がきちんとした状態は技術的に可能であるが、その場合にも課題が１つ存在する。即ち、上記したように、充電時に負極リチウム上で電流分布が異なるとデンドライトが発生しやすいが、正極と負極がきちんと相対している部分では電流分布は一定であると考えてよい。従って電流分布の異なりやすいのは、電極の端部、即ち周縁部であると言える。円筒形電池では長尺電極であり周縁部は比較的一定であり、その部分も限られているが、角形電池で短冊状電極を用いる場合、電極自体が小さくて数も多いため周縁部も多い。その結果、よりデンドライトが発生しやすく電池の充放電サイクル特性が低下する恐れがある。

課題を解決するための手段

本発明はこのような課題を解決するものであり、角形の電池ケースに交互に挿入された、相対する複数枚の正極とリチウム負極と有機電解質とからなる電池において各々の負極の面積は、相対する正極の面積より大であり、負極の周縁部が相対す

る正極の周縁部より必ず外側にあることを特徴とする角形リチウム二次電池を提供するものである。

作用

リチウム二次電池において良好な充放電サイクル特性を得るためには、電池の充電の際デンドライトをできるだけ発生させないことである。しかるに、上記した如く短冊状の電極を用いる場合、リチウム負極の周縁部にデンドライトを生成させやすい。即ち、短冊状の正負極をセパレータを介して対抗させた場合、負極の中央部ではどの部分を取り上げても対抗する正極からの距離は一定であり、従って充電時の電流密度も一定となる。一方、負極の端部では、同じ大きさの小さな短冊状の正、負極を数枚も重ね合せているため、ずれが生じ、正極の端部が負極の端部より外側にでている部分も存在する可能性が大となる。この時、負極の端部は相対する正極部分との反応と共に、外側にはみ出した正極部分とも距離的に近いため優先的に反応し電流密度が大となり、デンドライトの生成する可能性も大となり、充放電サイクル寿

命が短くなる結果となる。

本発明ではこの事を勘案し、あらかじめ負極の面積を相対する正極より大として製作し、正、負極の重ね合せのずれが生じないように、また、たとえば、ずれが生じていても決して正極が負極の外側に出ることのないようにすることにより、デンドライトの生成を抑止し、良好な充放電サイクル特性を有する角形リチウム二次電池を提供しようというものである。これは負極の反応が距離的に最も近い正極部分と優先的に反応するという事に着目したもので、またその意味から複数枚の正、負極を積み重ね、最外側に正極を置いた場合、正極はある厚みまでは厚みが増加するのに比例して、反応量が増加するため、その内側の負極の対抗する面の反応の電流密度を上げないためには、最外側の正極の厚みは内側にある正極の厚みの $1/2$ 以下に押えなければならず、そのコントロール、および同じ電池の中に厚みの異なる正極を用いることは工程上問題があり、リチウム負極の場合、逆に電流密度が下がることは問題ではないので、角形リ

チウム二次電池で短冊形電極を重ね合せて用いる場合は、最外側には負極がくることが望ましいと言える。以下その詳細は実施例で説明する。

実施例

第1図は本発明の実施例における電池の構造図である。第1図において1は正極板であり、正極活物質である二酸化マンガンと導電材のカーボン粉末と結着剤のポリ4フッ化エチレンの水性デイスパージョンを重量比で100:7:7の割合でペースト状に混練したものを、厚さ30 μ mのアルミニウム箔の両面に塗着、乾燥、圧延し、所定の寸法に切断した。これらの材料のうち、ポリ4フッ化エチレンの重量割合はデイスパージョン中の固形分として計算している。また電極の大きさは12.5 \times 4.8mmで厚さ0.3mmである。正極1枚の理論充填電気量は二酸化マンガンが1価の反応をおこなうとして120mAhである。2はセパレータで多孔性のポリプロピレン製フィルムを用いている。3はリチウム負極で、大きさは14 \times 50mmで厚さは0.18mmである。負極1枚の理論

充填電気量は250mAhである。正、負極の電極構成は正極が5枚、負極が6枚であるので、電池全体としては正極が600mAh、負極が1500mAhとなるが、最外側のリチウムは片面のみ反応するとして、1250mAhとなる。また正極も実際充放電がおこなわれるのは0.4価程度である。これらの電極群を底部にポリプロピレン製の絶縁板10を敷いた鉄ニッケルメッキ製の電池ケース8に挿入した後、各正極から取出し束ねたチタン製のリード4をステンレススチール製の封口板5にガラスシール6を介して埋めこんだハーメチック端子7にスポット溶接する。また各負極から取出したニッケル製の負極リードは、束ねてケース8にスポット溶接する。これらの操作の後、六フッカリン酸リチウム(LiPF₆)をプロピレンカーボネート中に1モル/lの割合に溶かした電解質を注入し、封口板5をケース8にはめ込んで周囲をレーザー溶接して完成電池とする。この電池の出来上がり寸法は正極端子部を除いて4 \times 16 \times 60mmである。この電池を電池A

とする。

第2図に示しているのは材料、電池構成、製作方法は電池Aと全く同じであるが、正極板の大きさのみ $14 \times 50 \text{ mm}$ と負極と同じ大きさにしたものである。厚みは電池Aと同様 0.3 mm である。従って正極の理論充填電気量は電池Aより大となり、1価の反応として、電池全体で 670 mAh となる。この電池を電池Bとする。

第3図に示しているのは、正、負極の電極の大きさは電池Bと全く同じであるが、その構成を電池AもしくはBと逆にしたものである。即ち、第3図に見られるように、正極が極板群の外側にきており、その結果正極は6枚で、負極は5枚となっている。理論充填電気量は正極が 800 mAh 、負極が 1250 mAh となる。但し、最外側の2枚の正極が片面のみしか働かないとすると、正極の充填電気量は 670 mAh となる。この電池を電池Cとする。これら電池を 20°C で充電電流 20 mA で 3.8 V まで、放電電流 60 mA で 2.0 V までの電圧範囲で充放電を繰り返した。その時

の放電容量とサイクル数との関係を第4図に示す。第4図から明らかなように、本発明電池Aは秀れた充放電特性を示す事が判る。一方、電池Bおよび電池Cは電池Aと比べ大きな放電容量を示すが、電池Bでは80サイクル前後、電池Cでは50サイクル前後で放電容量のバラツキがみられ、以降充放電が不可能となる。これらの電池を分解し、観察したところ電池B、Cいずれも負極リチウムの周縁部のところどころにデンドライトの発生がみられ、これにより電池が短絡したことが判った。また電池Cではこの現象は特に最も外側の負極リチウムで顕著であった。これらに対し電池Aでは電池を分解しても殆どデンドライトは観察されなかった。従って、電池Aが二百数十サイクルで容量が低下したのは電池の短絡ではなく、負極リチウムの充放電効率がこの系では、ほぼ98%程度であるためと考えられる。

発明の効果

以上のことから明らかなように、本発明によれば角形リチウム二次電池においては、短冊形の電

極を用い、且つ負極リチウムの周縁部が相対する正極より必ず外側に出ているように正、負極を構成することにより、電池の充電時に正極と相対する負極リチウム上の充電電流を一定に、さらに正極より外側に出ているリチウム上の電流をそれ以下にすることにより、負極リチウムでのデンドライトの発生を抑え、良好な充放電サイクル特性を有する角形リチウム二次電池を現出し得るという効果が得られるものである。なお、この良好な特性は正極と負極の構成によるものであり、負極リチウムと組み合わせる正極により規制されるものではないが、当然のことながら正極活物質としては、化学的に安定であり、可逆性に秀れた物が望ましく、その意味から、二酸化マンガン、酸化バナジウム、二硫化チタン、硫化モリブデン、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 などが適していると言える。

4、図面の簡単な説明

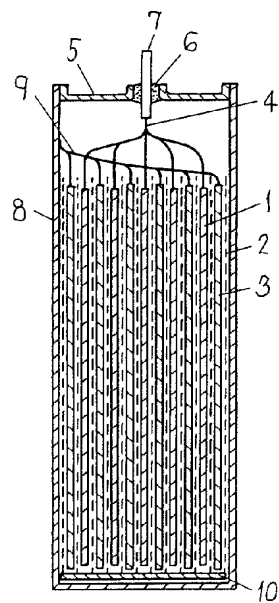
第1図は本発明の実施例における電池の構造を示す断面図、第2図、第3図は比較のための電池の断面図、第4図は放電容量とサイクル数との関

係を示す図である。

1……正極板、2……セパレータ、3……負極板、4……正極リード、5……封口板、6……ガラスシール、7……正極端子、8……電池ケース、9……負極リード、10……絶縁板。

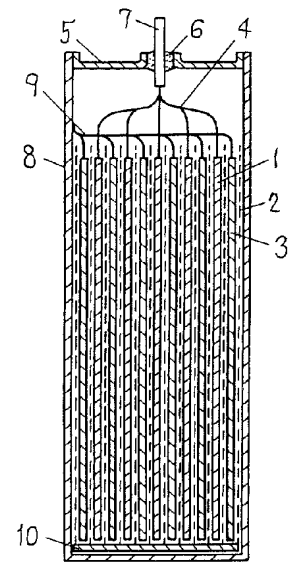
代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 孝 ほか1名

第 1 図

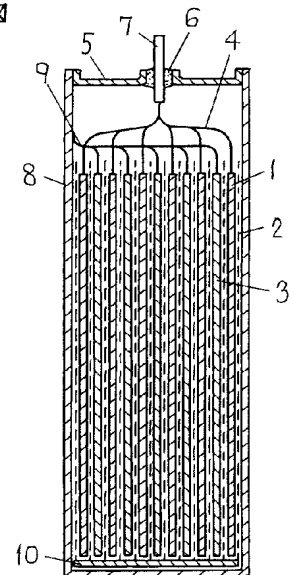


- 1---正極板
- 2---セパレータ
- 3---負極板
- 4---正極リード
- 5---封印板
- 6---ガラスシール
- 7---正極端子
- 8---電池ケース
- 9---負極リード
- 10---絶縁板

第 2 図



第 3 図



第 4 図

